

⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 195 34 723 C 1**

⑤① Int. Cl.®:
A 61 K 7/09

②① Aktenzeichen: 195 34 723.4-43
②② Anmeldetag: 19. 9. 95
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 1. 97

DE 195 34 723 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ **Patentinhaber:**
Goldwell GmbH, 64297 Darmstadt, DE

⑦② **Erfinder:**
Rose, Burkhard, 64297 Darmstadt, DE; Nöcker,
Bernd, Dr., 64372 Ober-Ramstadt, DE

⑤⑥ **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:**
R. Wachter, B. Salka, A. Magnet »Phytosterole-
pflanzliche Wirkstoffe in der Kosmetik« in
Parfümerie und Kosmetik, 75. Jg., Nr. 11/94,
S. 755-761;
O.-A. Neumüller: Römpps Chemie-Lexikon, Franckh
sche Verlagshandlung, Stuttgart 1979, 8. Aufl.,
S. 342-343, 3976-3977, 4350, 4503;

⑤④ **Mittel zur dauerhaften Verformung von menschlichen Haaren**

⑤⑦ Ein Mittel zur dauerhaften Verformung von menschlichen Haaren, das in wässriger Grundlage mindestens eine reduzierende Thioverbindung sowie 0,01 bis 2,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, der unverseifbaren Bestandteile mindestens eines pflanzlichen Öls mit einem Gehalt von mindestens 20 Gew.-% Phytosterol enthält, verleiht dem Haar eine elastische Dauerwelle mit guter Kämmbarkeit und ausdrucksvollem Glanz, ohne selbst bei wiederholter Anwendung eine haarschädigende Wirkung auszuüben.

DE 195 34 723 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Verformen von menschlichen Haaren, d. h. ein Dauerwellmittel, das eine ausgezeichnete Wellwirkung besitzt, insbesondere eine gleichmäßige Dauerwelle mit elastischen Locken und außergewöhnlich guter Kämmbarkeit ergibt, jedoch auf die Haarstruktur auch bei mehrfacher Anwendung keinerlei schädigende Wirkung ausübt und einen ausdrucksvollen Haarglanz bewirkt.

In einem Artikel von R. Wachter et al. in Parfümerie und Kosmetik, Bd. 75, S. 755 bis 761, ist die Anwendung von Phytosterolen als pflanzliche Wirkstoffe in der Kosmetik beschrieben. Soweit Haarpflegemittel betroffen sind, finden sich über die einschlägige Wirksamkeit keinerlei definitive Aussagen:

Die Angaben auf den Seiten 757 bis 758 beziehen sich auf eine signifikante Erhöhung der Hautfeuchtigkeit, eine spürbare Verbesserung des Schuppungsverhaltens der Haut und die Reduzierung vorhandener Erytheme sowie die antiphlogistische und antipruriginöse Wirkung (Windeldermatitis) und schließlich die Untersuchung des Einflusses auf den Spannungszustand der Haut, den Juckreiz, die Hautschuppung, das Brennen, das Hitzegefühl, die Rötung, die Bläschenbildung und das Nässen, alles Erscheinungen und Effekte, die beim Einsatz in Dauerwellprodukten irrelevant sind.

Hinsichtlich des Einsatzes von Phytosterolen in reduktionsmittelhaltigen Dauerwellprodukten läßt sich diesem Artikel nichts entnehmen.

Die Dauerwellung erfordert bekanntlich zwei Behandlungsschritte:

Die reduktive Spaltung der Cystin-Disulfidbrücken des Haares durch Einwirkung eines Reduktionsmittels und die anschließende Neutralisierung bzw. Fixierung durch Aufbringung eines Oxidationsmittels, wodurch die Cystin-Disulfidbrücken wiederhergestellt werden.

Das überwiegend eingesetzte Reduktionsmittel ist auch heute noch Thioglykolsäure, insbesondere als Ammoniumsalz, obwohl zahlreiche andere Thio-Verbindungen für diesen Zweck vorgeschlagen wurden, die sich jedoch in der Praxis nicht durchgesetzt haben.

Die Thioglykolat enthaltenden Zusammensetzungen werden üblicherweise bei einem pH-Wert zwischen 8 und 10, insbesondere 8,5 bis 9,5, eingesetzt, was bei wiederholter, zeitlich nahe zusammenliegender Anwendung zu Haarschädigungen führen kann.

Man hat bereits versucht, diese Nachteile durch die Schaffung sogenannter "saurer Dauerwellmittel" zu überwinden, deren Anwendungs-pH-Wert bei etwa 6,8 bis 7,8, d. h. um den Neutralpunkt herum, liegt. Der in diesen Zusammensetzungen meistbenutzte reduzierende Wirkstoff ist der Thioglykolsäuremonoglycerinester. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Substanz bei manchen Benutzerinnen hautreizend, insbesondere sensibilisierend, wirkt, so daß auch diese Lösung nicht optimal ist.

Es wurde nunmehr gefunden, daß diese Nachteile überwunden werden können und ein Dauerwellmittel auf Basis mindestens einer reduzierenden Thioverbindung, das eine gleichmäßige Wellwirkung besitzt und die Haarstruktur in keiner Weise schädigt, sondern dem dauergewellten Haar Glanz und eine außergewöhnlich gute Kämmbarkeit verleiht, dadurch hergestellt werden kann, wenn man diesem Mittel 0,01 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, der unverseifbaren Bestandteile mindestens eines pflanzlichen Öls zusetzt, die mindestens

20, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-% Phytosterole, enthalten.

Besonders bevorzugt ist ein Bereich von etwa 20 bis etwa 40, insbesondere etwa 30 Gew.-% Phytosterol, bezogen auf die unverseifbaren Bestandteile des pflanzlichen Öls oder eines eingesetzten Gemisches pflanzlicher Öle.

Die erfindungsgemäß verwendeten unverseifbaren Bestandteile dieser Öle enthalten vorzugsweise zusätzlich noch etwa 30 bis etwa 60, insbesondere 40 bis etwa 55, z. B. mindestens 50 Gew.-% Triglyceride sowie weitere Bestandteile.

Geeignete Öle, deren unverseifbare Bestandteile eingesetzt werden, sind insbesondere Avocadoöl, dessen unverseifbarer Teil unter der Handelsbezeichnung Avocadin® bekannt ist, Sesamöl, Sonnenblumenöl, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Weizenkeimöl, Macadamianußöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl, Ricinusöl oder auch Oliven- bzw. Sojaöl.

Die erfindungsgemäßen Dauerwellmittel enthalten mindestens eine reduzierende Thioverbindung. Bevorzugt sind Thioglykolsäure und Thiomilchsäure sowie deren Salze, insbesondere die Ammonium- und Ethanolaminsalze.

Weitere einsetzbare Thioverbindungen sind insbesondere Cystein bzw. dessen Hydrochlorid, Monocystein, Cysteamin, N-Acetylcystein, Thioglycerin, Ethandiolmonothioglykolat, 1,2-Propylenglykolmonothioglykolat (vgl. auch WO 93/1791 A1), 1,3-Propandiolmonothioglykolat bzw. das daraus resultierende Isomerengemisch, 1,3-Butandiol- und 1,4-Butandiolmonothioglykolat bzw. deren Isomerengemische, Ethandiolmonothioglykolat, 1,2-Propandiol- und 1,3-Propandiolmonothioglykolat und deren Isomerengemische, 1,3-Butandiol- und 1,4-Butandiolmonothioglykolat und deren Isomerengemische, Polyethylenglykol- wie Di-, Tri- und Tetraethylenglykolmonothioglykolate und -monothioglykolate, Polypropylenglykol- wie Di-, Tri- und Tetrapropylenglykolmonothioglykolate und -monothioglykolate, Glycerinmonothioglykolate und weitere Thiosäuren und deren Ester sowie Gemische derselben.

Der Gesamtgehalt an Reduktionsmitteln in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt üblicherweise 2,5 bis etwa 15 Gew.-%, berechnet auf freie Thioglykolsäure als Bezugssubstanz.

Die Reduktionsmittel enthaltenden Dauerwellpräparate können, falls erforderlich, einen Gehalt an Alkalisierungsmitteln aufweisen. Die Menge ist abhängig vom reduzierenden Wirkstoff und dem angestrebten pH-Wert der Zusammensetzung. Vorzugsweise enthält die Reduktionsmittel-Zusammensetzung etwa 0,1 bis etwa 5, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 2,5 Gew.-% desselben.

Bevorzugte Alkalisierungsmittel im Rahmen der Erfindung sind Ammoniumcarbamat, Ammoniak und/oder Ammonium(bi)carbonat. Es wird die Einstellung eines pH-Wertes im Bereich zwischen etwa 6,5 und etwa 9,5, vorzugsweise etwa 7 bis 8,5, angestrebt.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Dauerwellmittel enthalten vorzugsweise auch Tenside. Deren Anteil liegt bei etwa 0,1 bis etwa 10, insbesondere etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%, der das Reduktionsmittel enthaltenden Zusammensetzung.

Sowohl bei den in den Reduktionsmittel-Zusammensetzungen als auch bei den in den Fixiermitteln eingesetzten Tensiden handelt es sich vorzugsweise um die bekannten anionaktiven Produkte, die gegebenenfalls auch in Kombination mit nichtionischen Tensiden zum Einsatz gelangen.

Geeignete anionische Tenside sind besonders die bekannten Alkylethersulfate und -carbonsäuren, insbesondere in Form ihrer Alkalisalze, sowie Eiweiß-Fettsäure-Kondensate.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C_8 – C_{18} -Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäurealkanolamide, Aminoxyde und vor allem C_8 – C_{18} -Alkylpolyglukoside.

Es können auch amphotere Tenside wie die bekannten Betaine und Amidobetaine sowie, insbesondere in kationischen Fixierungen, kationaktive Tenside wie quaternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden.

Ein weiterer wünschenswerter Bestandteil der erfindungsgemäß verwendeten Reduktionsmittel-Zusammensetzungen ist ein C_3 – C_6 -Alkandiol bzw. dessen Ether, insbesondere Mono- C_1 – C_3 -alkylether.

Bevorzugte Substanzen sind in diesem Zusammenhang 1,2- und 1,3-Propandiol, 1-Methoxypropanol(-2), 1-Ethoxypropanol(-2), 1,3- und 1,4-Butandiol, Diethylenglykol und dessen Monomethyl- und Monoethylether sowie Dipropylenglykol und dessen Monomethyl- und Monoethylether.

Der Anteil dieser Dirole liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 30, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 15, insbesondere etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% der Reduktionsmittel-Zusammensetzung.

Neben den C_3 – C_6 -Alkandiolen bzw. deren Ethern können zusätzlich auch Monoalkohole wie Ethanol, Propanol-1, Propanol-2 sowie Polyalkohole wie Glycerin und Hexantriol, Ethylcarbitol, Benzylalkohol, Benzylxyethanol sowie Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on), N-Alkylpyrrolidone und Harnstoff Verwendung finden.

Besonders bevorzugte zusätzliche Bestandteile sind anionische, kationische, nichtionische und amphotere Polymere, insbesondere kationische Polymere, vorzugsweise in einer Menge von 0,25 bis 5, insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung des Wellmittels.

Geeignete Polymere sind insbesondere solche des Typs "Polyquaternium" nach dem "CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary", 4th Ed.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel können selbstverständlich alle in Dauerwellmitteln üblichen Stoffe enthalten, auf deren detaillierte Aufzählung hier verzichtet wird, und als (wäßrige) Lösungen, Emulsionen, Cremes, Schäume etc. vorliegen.

Zur Vermeidung von Wiederholungen wird hierzu auf den Stand der Technik verwiesen, wie er beispielsweise in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A12 (1986), S. 588 bis 591, sowie insbesondere in der Monographie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989, Hüthig-Verlag), S. 823 bis 840, sowie in dem Übersichtsartikel von D. Hollenberg et al. in "Seifen-Öle-Fette-Wachse" 117 (1991), S. 81–87, beschrieben ist.

Die dort geoffenbarten Zusammensetzungen und Einzelbestandteile, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird, können auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Falls erwünscht, kann vor dem Auftrag des Reduktionsmittels noch ein Vorbehandlungsmittel appliziert werden, wie es beispielsweise in der DE 37 40 926 A1 beschrieben ist. Nach dem Aufbringen dieses Vorbehandlungsmittels wird das Haar aufgewickelt und die Reduktionsmittel-Zusammensetzung aufgetragen. Nach etwa 15- bis 30-minütiger Einwirkung und Spü-

lung erfolgt die Fixierung mit Behandlung durch die üblichen und aus dem Stand der Technik hinreichend bekannten Peroxid- oder Bromat-Zusammensetzungen.

Ebenso kann selbstverständlich eine an sich bekannte Zwischenbehandlung zwischen Reduktions- und Neutralisationsphase erfolgen.

Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung.

Beispiel 1

Lösung

	Gew.-%
Ammoniumthioglykolat (61%ig)	21,60
Ammoniumhydrogencarbonat	5,00
Chlorophyllin	0,02
Proteinhydrolysat	0,40
Cocoamidopropylbetain	0,50
1,2-Propandiol	2,00
Laureth-23*)	1,00
Oleth-5*)	0,50
Avocadin®	0,20
Parfumöl	0,40
Wasser	@ 100,00
mit NH_3 eingestellt auf pH 8,5.	

*) nach CTFA

Die Dauerwellung erfolgte durch 20- bis 30minütige Einwirkung auf das auf Lockenwickler gewickelte Haar, Ausspülen und anschließende Fixierung mit der folgenden Zusammensetzung:

	Gew.-%
Wasserstoffperoxid	2,5
Cetylstearylalkohol	2,0
Natriumlaurylthersulfat	1,2
C_{12} – C_{14} -Alkylpolyglykolether	1,0
Stabilisator, Parfumöl	q. s.
Wasser	@ 100,0

Es wurde ein glänzendes, elastisch verformtes, leicht kämmbar Haar erhalten; eine Hautreizung wurde auch bei wiederholter Anwendung nicht beobachtet.

Weglassen des Avocadins führte zu einer weniger elastischen, etwas stumpfen Dauerwelle mit verschlechterter Kämmbarkeit, was insbesondere im Halbseitenversuch deutlich erkennbar war.

5
Beispiel 2
Gel

6
Beispiel 4
Zweiphasen-Produkt (Neutral-Dauerwelle)

Gew.-%	5	Teil A	g
Ammoniumthioglykolat (61%ig)	20,0		
Ammoniumhydrogencarbonat	3,5		
Kationisches Polymer (Polyquaternium-2*)	0,5	Ammoniumhydrogencarbonat	4,5
C ₈ -C ₁₀ -Alkylpolyglucosid (P.D.: ~ 1,4)	0,6	Ethanol	0,5
Quaternium-18*)	0,1	Diethylenglykolmonoethylether	1,0
Myristylalkohol	0,7	Kationisches Polymer (Polyquaternium-22*)	1,0
Oleylalkohol	0,2	Laureth-23*)	1,0
Paraffinöl	0,8	Oleth-5*)	0,5
Bisabolol	0,1	Unverseifbare Bestandteile des Avocadoöls (~ 30% Phytosterol; ~ 50% Triglyceride)	0,2
Unverseifbare Bestandteile des Avocadoöls (~ 30% Phytosterol; ~ 50% Triglyceride)	0,4	Wasser	@ 72,2
Cetareth-25*)	0,8	eingestellt mit NH ₃ auf pH 8,4.	
PEG-40 hydriertes Ricinusöl*)	0,6	*) nach CTFA	
Laureth-23*)	0,6		
Parfumöl	0,3		
Wasser	@ 100,0	Teil B	
mit NH ₃ eingestellt auf pH 8,2.			g

*) nach CTFA

Es wurde eine ähnlich strukturierte Dauerwelle wie mit der Zusammensetzung nach Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 3
Creme Gew.-%

Gew.-%	40	Die Teilzusammensetzungen A und B wurden getrennt in ein bekanntes Zweikammerbehältnis eingebracht und unmittelbar vor der Anwendung auf das Haar durch Zerstören der Trennwand vereinigt.
Ammoniumthioglykolat (61%ig)	18,0	Es wurde ein Produkt mit einem pH-Wert von 7,45 erhalten.
Ammoniumhydrogencarbonat	2,5	Nach üblicher Dauerwellbehandlung, Zwischenbehandlung und Fixierung wurde eine elastische Dauerwelle erreicht. Das behandelte Haar zeigte einen hellen Glanz und ließ sich ausgezeichnet kämmen.
Kationisches Polymer (Polyquaternium-4*)	0,2	Hautirritationen oder -sensibilisierungen traten nicht auf.
Polyoxyethylen(5)stearylstearat	4,0	
Steareth-21*)	2,0	
Paraffinöl	3,0	
Polyoxyethylen(30)sorbitol	3,0	
Mandelöl	1,0	
Unverseifbare Bestandteile des Avocadoöls (~ 30% Phytosterol)	1,5	
Tocopherolacetat	0,5	
Parfumöl	0,4	
Wasser	@ 100,0	
mit NH ₃ eingestellt auf pH 8,8.		

*) nach CTFA

Patentansprüche

1. Mittel zur dauerhaften Verformung von menschlichen Haaren, enthaltend in wäßriger Grundlage mindestens eine reduzierende Thioverbindung sowie 0,01 bis 2,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, der unverseifbaren Bestandteile mindestens eines pflanzlichen Öls mit einem Gehalt von mindestens 20 Gew.-% Phytosterol.
2. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 0,05 bis 1 Gew.-% der unverseifbaren Bestandteile mindestens eines pflanzlichen Öls mit einem Gehalt an mindestens 25 Gew.-% Phytosterol.
3. Mittel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die unverseifbaren Bestandteile des pflanzlichen Öls zusätzlich noch mindestens 50 Gew.-% Triglyceride enthalten.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die unverseifbare Fraktion des Avocadoöls enthält.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,25 bis 5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, mindestens eines kationischen Polymeren enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -